Beiträge

zur Kenntnis von bromierten Derivaten der 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonsäure

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY
FEB 4 1924

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der philosophischen Fakultät
der hessischen Ludwigs-Universität
zu Giessen

eingereicht von
Heinrich Klös
aus Barmen
Rhld.

GIESSEN MCMXXII

1922

Genehmigt durch den Prüfungsausschuss
am 11. März 1922
Berichterstatter: Dr. Elbs und Dr. Schaum.

Beiträge zur Kenntnis von bromierten Derivaten der 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonsäure

Digitized by the Internet Archive
in 2026

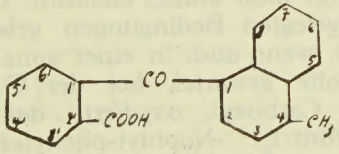
https://archive.org/details/IA40154005_0363

Theoretischer Teil.

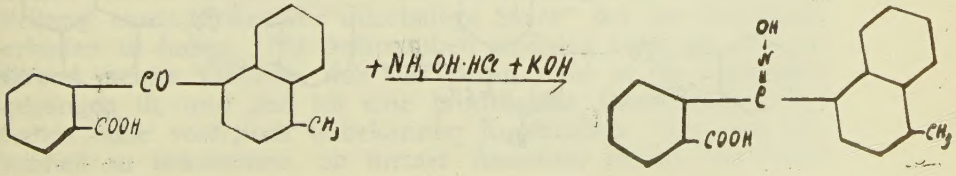
Im Anschluß an die von Herrn Geheimrat Dr. Elbs begonnenen Untersuchungen auf dem Gebiet der Naphtoyl-o-benzoësäure und des daraus zu gewinnenden Naphtanthrachinons hat zuerst auch Herr Professor Scholl das Methylnaphtalin in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Seither ist sehr viel auf diesem Gebiet gearbeitet worden, und Herr Dr. Sievers hat sich in seiner Dissertationsschrift der Mühe unterzogen, alle einschlägige Literatur zusammenzustellen. Ich darf darum auf diese sehr vollständige Literaturangabe verweisen und werde selbst nur an mir besonders wichtig erscheinenden Stellen noch kurze Hinweise bringen. – Da man eben schon viele Seiten dieses Arbeitsgebietes kannte, aber noch nicht in allem einen klaren Ueberblick hatte, hatte Herr Geheimrat Professor Dr. Elbs sich die Aufgabe gestellt, möglichst alle hier vorkommenden Verhältnisse zu erforschen, und hatte mich beauftragt, zunächst einmal die Vorgänge bei der Bromierung zu studieren. Ich ging aus von der zuerst von Scholl beschriebenen 4–Methyl–1,1'–Naphtyl-phenylketon–2'–karbonsäure.

M32;997-1018
C1912 I.; 492

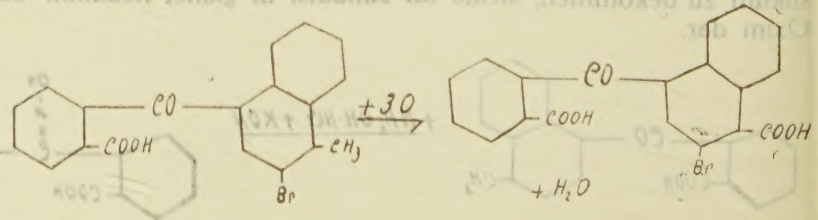
M 32; 1005.
C 1912; 492



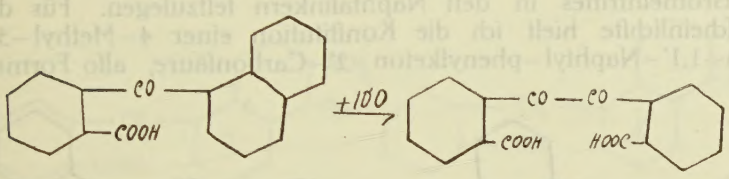
Um für diese Säure noch ein möglichst gutes Charakteristikum zu bekommen, stellte ich zunächst in glatter Reaktion das Oxim dar.



Dann wandte ich mich meiner eigentlichen Aufgabe zu und bromierte mein Ausgangsmaterial. Ich wünschte bei möglichst niederer Temperatur und mit Halogenüberträger zu arbeiten, um das Brom möglichst in einen Kern zu lancieren. Ich versuchte darum zunächst den niedrig siedenden Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anzuwenden, gab es aber auf, als ich sah, daß sich Bromschwefel bildete und ich einen nun nicht Brom-, sondern schwefelhaltigen Körper erhielt, den ich aber nicht mehr weiter untersucht habe. Die Bromierung ist mir dann in Eisessig bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Eisen als Bromüberträger gelungen. Ich stellte den erhaltenen Körper als ein Monobromderivat fest und wollte nun den Platz des Broms bestimmen. Daß ich dieses Ziel leider nicht ganz erreichen konnte, muß ich vorausschicken; doch habe ich im Verlauf meiner Untersuchungen eine ganze Reihe recht interessanter Beobachtungen gemacht. Zunächst versuchte ich, mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung zu oxydieren, und erwartete durch das Ergebnis dieser Oxydation Auskunft darüber, ob das Brom in die Seitenkette oder in den Kern gegangen sei. Unter den verschiedensten Oxydationsbedingungen erhielt ich immer bromhaltige Oxydationsprodukte, ein Beweis, daß das Brom im Kern sitzt. Alle Oxydationen lieferten nur ganz geringe Ausbeuten bei einem Verbrauch von Kaliumpermanganat, der weit über die theoretisch errechnete Menge hinausging. Setzte ich nur diese theoretische Menge zu, so erhielt ich als Ergebnis immer Gemische mit meinem Ausgangsmaterial und nebenher hatte ein Teil des zugefügten Oxydationsmittels den ganzen Körper verbrannt, was man an der schon in der Kälte starken Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern sehen konnte. Auch waren die Produkte der einzelnen Oxydationen anfangs nicht immer identisch, bis es mir unter den später genau festgelegten Bedingungen gelang, ständig dasselbe Oxydationsprodukt, wenn auch in einer ganz schlechten Ausbeute, zu fassen. Ich hatte erwartet, bei der Oxydation werde eine Methylgruppe zu Carboxyl oxydiert, daß ich also aus der 4-Methyl-3 (?) -Brom-1,1' -Naphtyl-phenylketon-2' -karbonsäure eine 3 (?) -Brom-1,1' -Naphtyl-phenylketon 4,2' -dicarbonsäure (Besprechung dieser Annahme der Bromsubstitution erfolgt weiter unten.) erhalten würde,



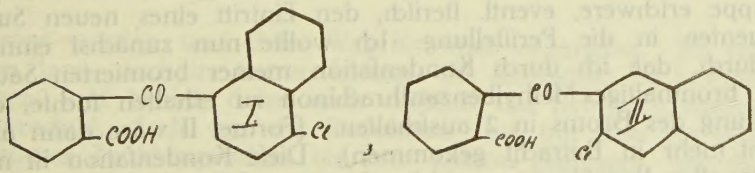
eine Säure, deren Entstehung durch die gefundenen Analysendaten sehr wahrscheinlich gemacht wird. Immerhin wäre noch eine andere Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß nämlich eine analoge Oxydation einträte, wie sie Graebe in seiner Arbeit beschreibt, als er die Naphtoyl-o-benzoësäure zur Diphtaloylsäure oxydierte.



A 340; 255
C 1905 II; 486

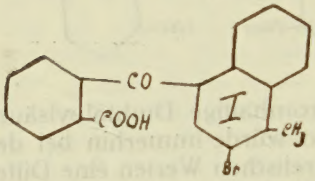
Sollte bei mir auch eine derartige bromhaltige Diphtaloylsäure (Benzil–o–Dicarbonsäure) vorliegen, so würde immerhin bei der Brombestimmung zwischen beiden theoretischen Werten eine Differenz von 1,17 % sein. Da auch der Schmelzpunkt meines Körpers trotz mehrfachen Umkristallisierens sich nicht genügend hoch fand, glaube ich nicht an die Entstehung einer bromierten Diphtaloylsäure. Sollte ein anderer nach mir doch diesen Körper als Diphtaloylsäurederivat identifizieren, so würde damit zugleich die Entscheidung gefallen sein, daß das Brom in den bisher unsubstituierten Naphtalinkern eingetreten ist, und damit meine Annahme hinfällig. Es sind auch schon einmal halogensubstituierte Naphtoyl–o–benzoësäuren oxydiert worden von Heller und zwar die 4–Chlor–1,1'–Naphtyl–phenylketon–2'–karbonsäure (Formel I) und die 3–Chlor–2,1'–Naphtylphenylketon–2'–karbonsäure (Formel II).

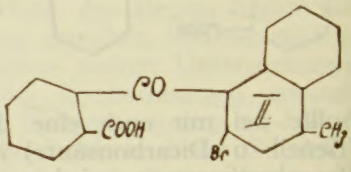
B 45; 665
C 1912 I; 1466



In beiden Fällen hat auch er nicht die Konstitution der entstandenen Säuren nachweisen können und begnügt sich mit der Feststellung, eine „einheitliche chlorhaltige Säure" bei der Oxydation erhalten zu haben. Mit Bestimmtheit aussagen kann ich also auf Grund meiner Versuche, daß das Brom nicht in die Seitenkette gegangen ist, und daß ich eine bromhaltige Dicarbonsäure erhalten habe von noch unbekannter Konstitution. Um nun Gewißheit zu bekommen, ob meiner Annahme gemäß das Brom

in dem Naphtylreſt oder wider alles Erwarten doch in den Phenylrest gegangen sei, führte ich die „Kaliſchmelze“ aus und erhielt dabei Benzoëſäure und einen in ſaurer Löſung mit Waſſerdampf nicht flüchtigen verharzten bromhaltigen Körper, aus dem ich nichts Analyſenfähiges herausholen konnte. Damit glaube ich bewieſen zu haben, daß die Bromſubſtitution im Naphtalinkern eingetreten iſt. Es handelte ſich nun für mich darum, die Stelle des Bromeintrittes in den Naphtalinkern feſtzulegen. Für das wahrſcheinlichſte hielt ich die Konſtitution einer 4–Methyl–3–Brom–1,1'–Naphtyl–phenylketon–2'–Carbonſäure, alſo Formel I

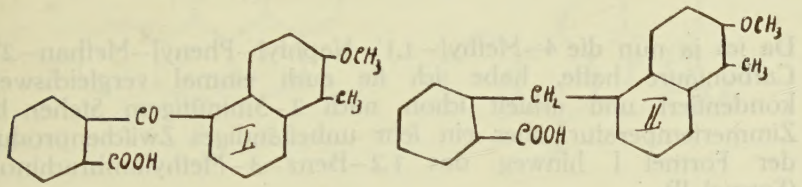




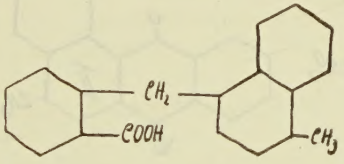
denn das Vorhandenſein der Methylgruppe, die einen neuen Subſtituenten bei ſchon beſetzter p–Stellung in die o–Stellung dirigiert, ſowie der Phthaloylrest, der das Brom in die m–Stellung zu drängen beſtrebt iſt, unterſtützen ſich und machen die Stellung in 3 für das Brom am einleuchtendſten. In Frage hätte nun noch eine Subſtitution im noch unangegriffenen Naphtalinkern kommen können, und dann wäre wohl nach den allgemeinen Subſtitutionsregeln hauptſächlich die Stellung 5 in Betracht gekommen. Doch machen Unterſuchungen von Scholl beim 1,2–Benz–3–Methylanthrachinon einen ſolchen Eintritt höchſt unwahrſcheinlich; da er aus dem Verhalten dieſes Körpers den Schluß zieht, eine Methylgruppe erſchwere, eventl. ſteriſch, den Eintritt eines neuen Subſtituenten in die Periſtellung. Ich wollte nun zunächst einmal dadurch, daß ich durch Kondenſation meiner bromierten Säure ein bromhaltiges Methylbenzanthrachinon zu erhalten ſuchte, die Stellung des Broms in 2 ausſchalten. (Formel II wäre dann alſo nicht mehr in Betracht gekommen). Dieſe Kondenſation iſt mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen. Ich erhielt immer ein ſchon in verdünnten Alkalien lösliches Produkt, das noch Brom enthielt. Eine Sulfogruppe konnte ich in ihm nicht feſtſtellen, und ich vermute, daß durch die konzentrierte Schwefelſäure eine weitgehende Oxydation eingetreten iſt, da man bei der Kondenſation immer eine Bildung von Schwefeldioxyd bemerken konnte. Eine derartige Unmöglichkeit der Kondenſation ſpricht durchaus noch nicht für die Konſtitution, die ich gerade ausſchließen wollte, denn gerade auf dieſem Gebiet haben ſchon mehrere ſolcher Keton–o

3 44; 2373
C1911 II; 1345

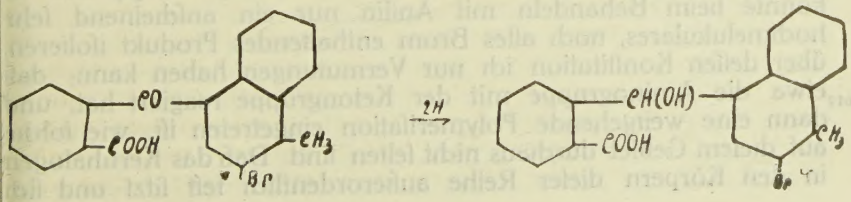
Carbonſäuren ſich nicht kondenſieren laſſen, und ſo liegt in dem Verhalten meiner Säure durchaus nichts Frappierendes. Ich erinnere da an Graebe, der auf keine Art und Weiſe die Naphtoyl–o–tetrachlorbenzoëſäure kondenſieren konnte, und Scholl gelang es, wie er uns mitteilt, nicht, die 5–Methyl–6–Methoxy–1,1'–Naphtyl–Phenylketon–2'–Carbonſäure (nachſtehende Formel) A 340; 259 C 1905 II; 485 M 33; 507-533 C 1912 II; 512

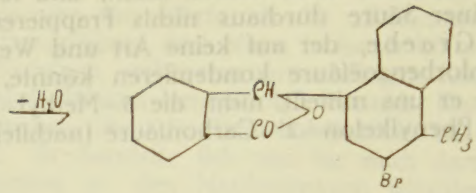


zu kondenſieren, ſondern er mußte erſt den Umweg über das durch Reduktion erhältliche Methanderivat (Formel II) einſchlagen. Auch ich wollte dieſen Umweg gehen, erhielt aber bei der von Scholl angegebenen Reduktionsmethode in alkaliſcher Löſung den ſchon von dieſem ſelbſt beſchriebenen Körper der untenſtehenden Formel; demnach war auch das Brom heraus- M 32; 1007 C 1912 I; 492

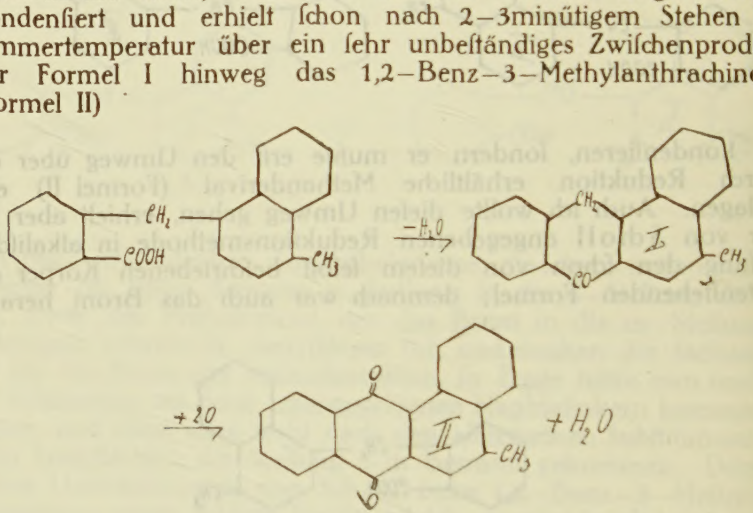


reduziert worden, und dieſer Weg für mich ungangbar. Ich verſuchte dann auch in ſaurer Löſung die Reduktion zu bewerkſtelligen, und behielt dabei auch wirklich das Brom im Reduktionsprodukt, doch war die Reduktion auch nur über ein nicht iſolierbares Zwiſchenprodukt bis zum Lakton gegangen, das ſich ſeinerſeits auch unter keinen Umſtänden kondenſieren ließ.





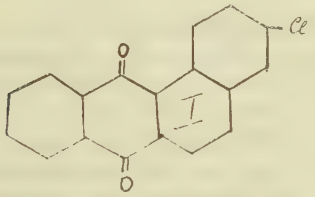
Da ich ja nun die 4–Methyl–1,1'–Naphtyl–Phenyl–Methan–2'–Carbonſäure hatte, habe ich ſie auch einmal vergleichsweiſe kondenſiert und erhielt ſchon nach 2–3minütigem Stehen bei Zimmertemperatur über ein ſehr unbeſtändiges Zwiſchenprodukt der Formel I hinweg das 1,2–Benz–3–Methylanthrachinon; (Formel II)

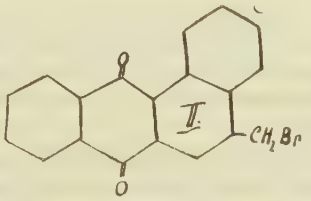


ein Beweis für die an ſich unerklärliche Tatſache, daß Methancarbonſäuren immer ſchneller ſich kondenſieren laſſen als die entſprechenden Ketonſäuren. Um aber kein Mittel unverſucht zu laſſen, wollte ich in meiner bromierten Ketonſäure das Brom durch die Anilidogruppe erſetzen und glaubte ſo einen Körper erhalten zu können, den man ohne Schaden zu einer Methancarbonſäure reduzieren könnte, um dann die Kondenſation vorzunehmen. Doch auch hier war mir ein Erfolg verſagt, und ich konnte beim Behandeln mit Anilin nur ein anſcheinend ſehr hochmelukulares, noch alles Brom enthaltendes Produkt iſolieren, über deſſen Konſtitution ich nur Vermutungen haben kann, daß etwa die Aminogruppe mit der Ketongruppe reagiert hat, und dann eine weitgehende Polymeriſation eingetreten iſt, wie ſolche auf dieſem Gebiet durchaus nicht ſelten ſind. Daß das Kernhalogen in den Körpern dieſer Reihe außerordentlich feſt ſitzt und ſich

vergl. M 32; 1017
C 1912 I; 492

ſelbſt nicht bei Gegenwart der Ullmann'ſchen Kupferbronce C durch die Amino– oder auch Phenoxygruppe erſetzen läßt, gibt ſchon Levi in ſeiner Arbeit an, die er unter Ullmann gemacht hat. Bei ihm handelte es ſich zwar im Speziellen um das 4–Bz–Chlor–1,2–Benzanthrachinon der Formel I. Inaug- Diss. Rostock 1913





Ich habe dann noch verſucht, durch direkte Bromierung des ſchon fertigen Methyl–Naphtanthrachinons (nach Scholl 1,2–Benz–3–Methyl–Anthrachinons) zu Subſtitutionskörpern dieſer Reihe zu gelangen, um eventl. Rückſchlüſſe daraus ziehen können. Doch mußte ich die Angaben von Scholl durchaus beſtätigen, denn bei allen nur möglichen Reaktionsbedingungen trat das Brom in die Seitenkette und ich erhielt das 1,2–Benz–3–Brommethyl-Anthrachinon· (Formel II.) M 32; 1012 C 1012 I; 492

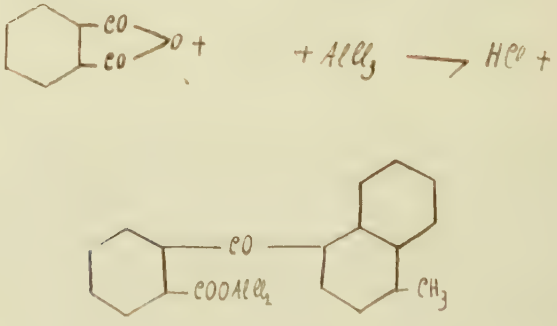
Experimenteller Teil.

I. 4–Methyl–1,1'–Naphtyl–Phenylketon–2'–Carbonſäure.

B 41; 3633
C 1908 II; 1927

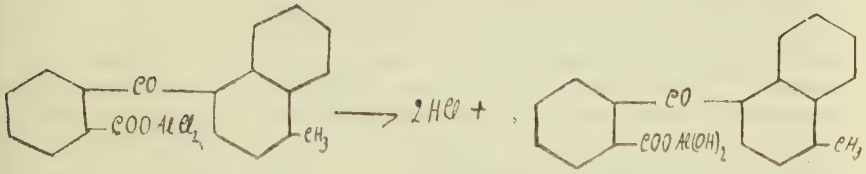
Inaug. Diss.
Giessen 1921

Dieſen Körper, den ich zum Ausgangsprodukt hatte, erhielt ich nach der Heller'ſchen Methode, zu der unter Anleitung von Herrn Geheimrat Dr. Elbs Herr Dr. Sievers die günſtigſten Reaktionsbedingungen ausgearbeitet hat. Nach ſeinen Angaben brachte ich 148 gr (1 Mol.) Phtalſäureanhydrid mit 190 gr (1 1/3 Mol.) Methylnaphtalin und 312 gr (4 Mol.) Benzol in einen großen Rundkolben und baute ein Rührwerk mit möglichſtem Feuchtigkeitsabſchluß ein. Nachdem unter ſtetem Rühren der größte Teil des Anhydrids in Löſung gegangen war, gab ich durch das ſeitliche Anſatzrohr 295 gr (d. h. die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Anhydrids) Aluminiumchlorid fein gepulvert und vollkommen trocken in einzelnen Portionen zu 12–15 gr hinzu und regelt das Zufügen neuer Mengen von Aluminiumchlorid ſo, daß niemals eine höhere Temperatur als 40–45 Grad im Kolben entſtand. Nach 3/4 bis 1 Stunde war alles Aluminiumchlorid zugefügt. Die Reaktionsmaſſe verfärbte ſich über dunkelbraun nach ſchwarz hin, und entwickelte viel Salzſäure, die durch den Kühler entweichen konnte.

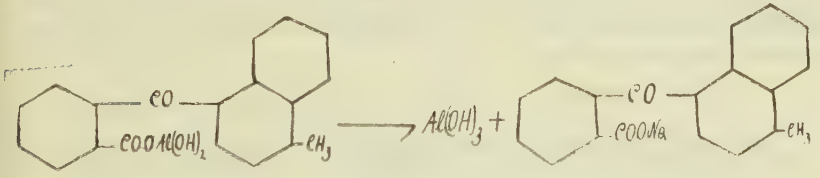


Ich überließ dann die Maſſe bei ſtändigem Rühren 8–9 Stunden ſich ſelbſt, bis die anfangs ſo lebhafte Salzſäureentwicklung völlig beendet war und der ganze Kolbeninhalt eine sirupöse teerartige Masse war. Nun gab ich vorsichtig durch das Kühlrohr 250–300 cbcm Eiswasser zu, worauf, besonders bei leichtem Umschütteln, unter starker Erwärmung und sehr lebhafter Salzsäureentwicklung die Zerſetzung des noch vorhandenen über-

ſchüſſigen Aluminiumchlorids und der anderen chlorhaltigen Aluminiumſalze vor ſich ging.



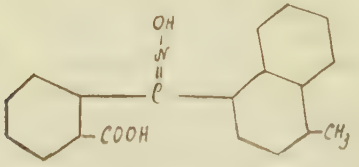
Dann wurde die Zerſetzung im Waſſerdampfſtrom zu Ende geführt und dabei unverändertes Methylnaphtalin und das geſamte „Verdünnungsbenzol" übergetrieben und wiedergewonnen. Die Löſung von Methylnaphtalin in Benzol ließ ſich vom Waſſer im Scheidetrichter trennen und konnte nach ſorgfältigem Trocknen wieder bei der nächſten Kondenſation benutzt werden. War das übergehende Deſtillat vollkommen klar, d. h. alle Kohlenwasserſtoffe ſchon übergetrieben, was nach 2–3 Stunden der Fall war, ſo goß ich die überſtehende Flüſſigkeit, die etwa noch unveränderte Phtalſäure enthielt, von dem gebildeten braunſchwarzen Harzklumpen ab und gab zu dieſem kriſtalliſierte Soda bis zur ſtark alkaliſchen Reaktion. Dann wurde erneut Wasserdampf durchgeleitet, und unter ſtarkem Aufſchäumen bildete ſich das in Waſſer leicht lösliche Natriumſalz meiner Säure.



Nach 1–2 Stunden Durchleitens ſaugte ich das Ganze ab und unterwarf den Rückſtand noch 2mal derſelben Behandlung mit Soda und Waſſerdampf. Die erhaltenen rotbraunen Filtrate wurden noch heiß mit techniſcher Salzſäure verſetzt, und aus ihnen die freie Säure in Form einer klebrigen, hellbraunen plaſtiſchen Maſſe gefällt, die nach dem Ausdrücken des meiſten ihr mechaniſch beigemengten Waſſers allmählich von ſelbſt, ſchneller beim Abkühlen in kaltem Waſſer kriſtallin und damit ſpröde wurde. Wenn man die Fällung in der Kälte vornahm, ſo erhielt man ein ſchwammiges, noch viel Waſſer enthaltendes Produkt,

das man nur ſehr ſchlecht trocknen konnte. Die in der Hitze gefällte und dann kriſtallin gewordene Rohſäure trocknete ich 3 Stunden lang auf dem Waſſerbad, wobei ſie in dem noch immer mechaniſch beigemengtem Waſſer ſchmolz, und konnte ſie dann nach dem Trocknen leicht pulveriſieren. Ich erhielt 273 gr (d. h. 95% des theoretiſchen Ausbeute, berechnet auf das angewandte Phtalſäureanhydrid.) dieſer lufttrocknen Rohſäure. Zur Reinigung kochte ich die gepulverte Rohſäure mit 167 gr (2 Mol.) Magneſiumkarbonat und Wasser 6–8mal gründlich auf, wobei ſich viel Kohlenſäure entwickelte, und ſaugte nach jedem Aufkochen die heiße Löſung ſofort ab. Im Laufe einer Nacht kriſtalliſierte aus dieſen hellgelben Filtraten das in Wasser mittelſchwer lösliche Magneſiumſalz aus. Aus der Mutterlauge wurde in der Hitze dann eine nun ſchon viel reinere Rohſäure ausgefällt, die nochmals der Reinigung über das Magneſiumſalz unterworfen wurde. Ich erhielt 175 gr ſchneeweiſes lufttrockenes Magneſiumſalz entprechend einer Ausbeute von 57% der Theorie, und gewann 92 gr, alſo 32% der Rohſäure, zurück. 10 gr dieſes Magneſiumſalzes löſte ich nun in etwa 2 Ltr. kochendem Waſſer, filtrierte die etwas getrübte Löſung durch und fällte in der Kälte mit reiner Salzſäure die freie 4–Methyl–1,1–Naphtyl–phenylketon–2' Carbonſäure in Flocken aus. Dieſe ſaugte ich ab, trocknete ſie auf dem Waſſerbad und dann im Trockenſchrank bei 110 Grad, kriſtalliſierte ſie 2mal aus möglichſt wenig Benzol um und fand
M 32; 1005 dann nach mehrtägigem Stehen im Exſiccator ihren Schmelzpunkt
C19121; 492 konſtant bei 166 Grad, während Scholl 167 Grad angibt. Phyſikaliſche und chemiſche Eigenſchaften dieſer Säure ſind ſchon beſchrieben worden, und es erübrigt ſich daher für mich ein näheres Eingehen darauf.

II. Oxim der 4–Methyl–1,1'–Naphtyl–Phenylketon–2'–Carbonſäure.



29 gr reiner 4–Methyl–1,1'–Naphtyl–Phenylketon–2'–Carbonſäure (1/10 Mol.) werden zuſammen mit 20 gr (3/10 Mol.) ſalzſaurem Hydroxylamin und 112 gr 50prozentiger Kalilauge

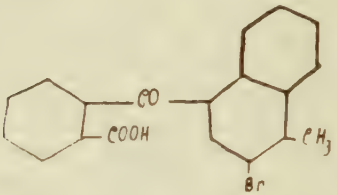
(10:10 Mol.) 6 Stunden bei kleiner Flamme am Rückflußkühler im Sieden gehalten, wobei zum Schluß eine immer ſtärker werdende Zerſetzung des überſchüſſigen freien Hydroxylamins ſich durch Ammoniakgeruch bemerkbar machte. Das Reaktionsgemiſch wurde dann noch heiß filtriert und mit verdünnter Salzſäure ſchwach angeſäuert, worauf ſich ein flockiger weißer Niederchlag abſetzte. Nach eintägigem Stehen konnte ich ihn abſaugen und leicht in wenig heißem Alkohol löſen. Beim Erkalten der Löſung ſchied ſich das Oxim reichlich und gut kriſtallin aus und zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 160 Grad. Noch 3maliges Umkriſtalliſieren aus Alkohol ergab einen feſten Schmelzpunkt von 171 Grad. Die qualitative Prüfung des Oxims auf Stickſtoff verſuchte ich, da ich gerade kein metalliſches Kalium zur Verfügung hatte, durch Verſchmelzen mit metalliſchem Natrium und dann nach dem gewöhnlichen Arbeitsgang zu bewerkſtelligen. Doch bekam ich keine Berliner-Blau-Reaktion; und Natrium iſt demnach für die Zerſetzung von ſolchen Oximen unbrauchbar. Da der gefundene Schmelzpunkt ſehr nahe mit dem meines Ausgangsmaterials zuſammenfällt, ſtellte ich zunächſt durch Vermiſchen der beiden reinen Subſtanzen ein Gemiſch her, das infolge von gegenſeitiger Schmelzpunktserniedrigung ſchon bei 141 Grad ſchmolz. Damit war die Nicht-Identität beider Körper ſichergeſtellt. Aufklärung gab dann endgültig die Stickſtoffbeſtimmung nach der Methode von D u m a s. Analyſiert wurde dabei das Oxim nach 3wöchigem Stehen im Chlorcalcium-Exsiccator.

1). Angewandte Subſtanz: 0,0982 gr
Abgeleſenes Stickſtoffvolumen 3,8 cbcm
(über 50%iger Kalilauge bei 13 Grad und 734 mm Luftdruck)
Gefundener Stickſtoff: 4,46 %

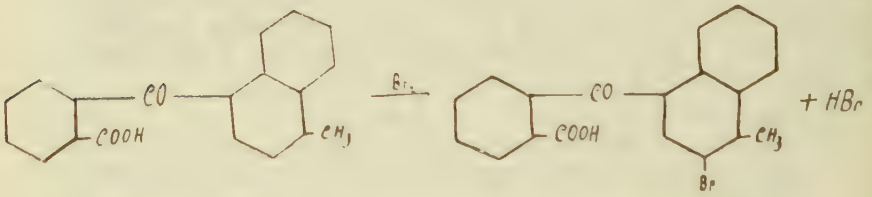
2). Angewandte Subſtanz: 0,1035 gr
Abgeleſenes Stickſtoffvolumen 4,05 cbm
(über 50%iger Kalilauge bei 12 Grad und 720 mm Luftdruck)
Gefundenen Stickſtoff: 4,44 %

Theoretiſch ſollte das Oxim $C_{19} H_{15} O_3 N$ 4,59 % Stickſtoff enthalten. Das Oxim iſt ein weißes, nach einiger Zeit auch im verſchloſſenen Gefäß ſich etwas gelb färbendes kriſtallines Pulver; es löſt ſich nicht in Waſſer, verhältnismäßig leicht ſchon in ganz verdünnten Alkalien und Ammoniaklöſungen. In heißem Alkohol iſt es ſehr leicht, in kaltem ſehr ſchwer löslich. Auch in Aether, Benzol, Eisessig uſw. geht es, wenn auch zum Teil etwas ſchwerer, in Löſung. Im Gegenſatz zu der einfachen Säure hat es einen weit weniger bitteren Geſchmack als dieſe. Die Ausbeute an reinem Oxim beträgt etwa 53%, die des Rohoxims 80 %.

III. 3(?)–Brom–4–Methyl–1,1'–Naphtyl-Phenylketon–2'–Carbonſäure.



30 gr (1/10 Mol.) Magneſiumſalz meines Ausgangsproduktes löſte ich in der Wärme in der dreifachen Menge Eiſeſſig auf unter Zuſatz von noch etwa $^1/_2$ gr grober Eiſenfeilſpäne. Durch den aufgeſetzten Rückflußkühler gab ich dann 23 gr Brom, (berechnet hatte ich 16 gr gleich 2,10 Mol. zur Bromierung und 7 gr, falls das Brom ſchon mit dem gebildeten Magneſiumacetat reagieren ſollte) mit Eiſeſſig aufs dreifache Volumen verdünnt hinzu. Unter lebhafter Bromwaſſerſtoffentwicklung ging die Reaktion vor ſich.



Ich hielt nun das Ganze 4–5 Stunden auf kochendem Waſſerbad, bis der Luftraum über der Flüſſigkeit farblos war, und brachte ſie dann zur Beendigung der Reaktion noch für $^1/_2$ Stunde mit kleiner Flamme zum Sieden. Mit ganz verdünnter Salzſäure fällte ich noch in der Hitze aus der braunroten Reaktionsflüſſigkeit eine dunkelrote bis ſchwarze klebrige Maſſe, die bei Zimmertemperatur im Sommer nicht feſt wurde. Sie löſte ſich nicht in Waſſer und Benzin, ſehr leicht in allen üblichen Löſemitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eiſeſſig, Anilin uſw. und war dann nicht mehr aus dieſen, außer durch Fällung mit Waſſer, zurückzugewinnen. Nach 6ſtündigem Trocknen auf dem Waſſerbad erhielt ich 40 Gramm (etwa 105 % der Theorie) dieſes Rohproduktes. Ich kochte es dann auch mehrfach mit der 3 bis 4fachen theoretiſchen Menge Magneſiumcarbonat und Waſſer aus, doch ſchied ſich wegen der leichten Löslichkeit des Magneſiumſalzes dieſes beim Abkühlen aus dem abgeſaugten tief-dunkelbraunen

Filtrate nicht aus. Ein Konzentrieren dieſer Löſung durch Eindampfen verbot ſich auch, weil dabei die vorher ganz klare Löſung trüb wurde durch irgendeine Zerſetzung des Salzes. Dieſelbe Beobachtung habe ich ſchon bei der Mutterlauge des Magneſiumſalzes meiner Ausgangsſäure und dann auch bei der Löſung des noch zu beſchreibenden Bariumſalzes dieſer bromierten Säure gemacht. Ich fällte darum aus der Magneſiumſalzlöſung die freie bromierte Säure durch Salzſäure wieder aus und erhielt ſie diesmal ſchon in einer weit helleren und nicht mehr klebrigen Form. Getrocknet erhielt ich von dieſem ſo gereinigten Produkt nur noch 28 gr d. h. 75 % der Theorie. Ich löſte es in möglichſt wenig heißem Alkohol, dem ich dann bis zur beginnenden Trübung heißes Waſſer zufügte. Nach mehrſtündigem Stehen hatte ſich am Boden eine rötliche Kriſtallkruſte abgeſetzt, die ich durch Abſaugen von dem ganz dunkelrot-braunen Alkohol trennte, mit friſchem Alkohol nachwuſch und dann noch 5 mal in derſelben Art und Weiſe aus Alkohol umkriſtalliſierte. Dann erſt erhielt ich einen einwandfreien Schmelzpunkt von 204,5 Grad. Mit zunehmender Reinheit löſte ſich übrigens der Körper immer ſchwerer in Alkohol. Der neue Körper iſt ſchwach gelblich gefärbt und läßt ſich recht ſchön in kleinen Kriſtällchen erhalten; ganz feines Kriſtallpulver iſt faſt farblos. Größere Kriſtalle zu etwaigen kriſtallographiſchen Meſſungen zu züchten, iſt mir nicht möglich geweſen. Im Mikroskop zeigt ſich an den kleinen Kriſtällchen nadelige und auch tafelige Ausbildung; die Nadeln löſchten ſchief aus, woraus man mit ziemlicher Sicherheit auf Zugehörigkeit zum monoklinen oder triklinen Kriſtallſyſtem ſchließen kann. Verſuche, ein Axenbild mit Hilfe der konoskopiſchen Beobachtung zu erhalten, um daraus zwiſchen den beiden Syſtemen die letzte Entſcheidung zu treffen, führten auch wegen der geringen Dimenſionen der Kriſtällchen zu keinem Ergebnis. Bei Verſuchen zur ungefähren Feſtlegung des Brechungsexponenten, den ich durch den hochgliedrigen Komplex und dann durch das Brom ſehr hoch ſchon annahm, fand ich ihn noch höher als den des Jodmethylens, alſo höher als 1,73, nach der Schröder-Van-der-Kolkſchen Einbettungsmethode. Die Säure löſt ſich dabei in Jodmethylen auf zu einer Löſung von noch höherem Brechungsexponenten. Doch liegt ihr Brechungsexponent noch unter dem einer Schmelze aus 17,6 % Selen und 82,4 % Schwefel, die neuerdings zu mineralogiſchen Beſtimmungen vielfach verwandt wird und den Brechungs-Exponenten 2,025 hat. Unter dem Polariſationsmikroskop läßt der bromierte Körper eine ſtarke Doppelbrechung erkennen. Nach dem Schmelzen erſtarrt er nicht ſofort wieder kriſtallin, ſondern glaſig, kenntlich an dem Auftreten einer nur recht ſchwachen Spannungsdoppelbrechung. In konzentrierter Schwefelſäure löſt er

ſich mit blauvioletter Farbe. Die Löſemittel, die für das Rohprodukt angegeben ſind, kommen auch beim Reinprodukt in Frage. Die Ausbeute an Reinprodukt konnte ich im Laufe der Arbeit günſtigstens auf 24 % ſteigern, doch wird aus den alkoholiſchen Flüſſigkeiten immer noch viel Rohprodukt regeneriert. Qualitativ konnte ich in der Säure das Brom mit Kupferoxyd durch die Halogenkupferbildung in der Flamme ſehr bequem nachweiſen. Die Brombeſtimmung ergab, daß es ſich um ein Monobromderivat handelt. Vor der Analyſe hatte die Säure 14 Tage im Exſiccator geſtanden.

1.) Angewandte Subſtanz: 0,1994 gr.
Gewogen Bromſilber: 0,1016 gr.
Berechnet daraus Bromgehalt: 21,682 %

2.) Angewandte Subſtanz: 0,2802 gr.
Gewogen Bromſiber: 0,1422 gr.
Daraus berechnet Bromgehalt: 21,596 %

Theoretiſch hätte ich in C_{19} H_{18} O_4 Br finden müſſen 21,657 % Brom. Hiermit überein ſtimmen auch meine beobachteten Titrationswerte. Ich löſte eine abgewogene Menge Säure in einem Ueberſchuß von kohlenſäurefreier 1 10 n. Natronlauge auf dem Waſſerbad auf und fitrierte dann den Ueberſchuß der Natronlauge mit 1/10 n. Salzſäure zurück.
Die Daten der Titration ſind folgende:

1.) Angewandte Säure: 0,1823 gr.
Verbrauchte Menge 1/10 n. Natronlauge: 4,96 cbcm.
Läßt rückſchließen auf einbaſiſche Säure vom Molekulargewicht: 367,54

2.) Angewandte Säure: 0,2212 gr.
Verbrauchte Menge: 1/10 n. Natronlauge: 6,02 cbcm.
Läßt rückſchließen auf einbaſiſche Säure vom Molekulargewicht: 367,44

Das wirkliche Molekulargewicht dieſer Säure iſt 369,02. Zur näheren Charakteriſierung dieſer Säure habe ich auch einige Salze derſelben dargeſtellt.

a) Magneſiumſalz: Ein Teil der bei der Reinigung der Säure erhaltenen Löſung des Magneſiumſalzes wurde auf den achten Teil des urſprünglichen Volumens eingedampft. Schon im Anfang des Eindampfens war die oben beſchriebene Trübung eingetreten, und wenn die angegebene Konzentration erreicht war, ſchied ſich neben ſolchen Verunreinigungen ſchon ſehr viel Magneſiumſalz ab. Jetzt ſaugte ich das Ganze noch ſiedend heiß ab und erhielt nach dem Stehen über Nacht aus dem Fil-

trat einen ſchwach gelb-braunen Körper, den ich dann zweimal aus wenig Waſſer und noch einmal aus wenig heißem Alkohol umkriſtallisierte. Das Magneſiumſalz iſt dann ganz weiß; es löſt ſich ſehr leicht in Waſſer und auch in Alkohol. Zur Analyſe wurde einmal das ſorgfältig getrocknete Salz mit etwas konzentrierter Schwefelſäure und rauchender Salpeterſäure in einem kleinen gewogenen Tiegel im Luftbad behandelt, und wenn dann alle organiſche Subſtanz durch Glühen zerſtört war, wurde der Rückſtand nochmals mit etwas Schwefelſäure befeuchtet, und der Boden des Tiegels auf ganz ſchwache Rotglut gebracht. Nach dem Erkalten im Exſiccator wog ich das gebildete Magneſiumſulfat und berechnete daraus den Magneſiumgehalt.

Angewandte Substanz	0,4958 gr.
Gewogen Magneſiumſulfat:	0,0756 gr.
Daraus berechnet Magneſiumgehalt;	3,08 %

Da dieſer Wert mir von dem theoretisch geforderten von 3,198 % für $(C_{19}H_{12}O_3Br)_2Mg$ zu ſehr zu differieren ſchien, zerſtörte ich in einer zweiten Probe die organiſche Subſtanz durch Schmelzen mit Salpeter und Kaliumchlorat, brachte die Schmelze dann mit ganz verdünnter Salzſäure klar in Löſung und beſtimmte auf die gewöhnliche Art und Weiſe das Magneſium als Pyrophosphat, nachdem ich es als Magneſiumammoniumphosphat gefällt hatte. Ich erhielt dabei folgende Daten:

Angewandte Subſtanz:	0,6321 gr
Gewogenes Magneſiumpyrophosphat:	0,0903 gr
Daraus berechnet Magneſiumgehalt:	3,12 %

b) Bariumſalz: In einer Porzellanſchale kochte ich die reine Säure mit der fünf- bis ſechsfachen Menge Bariumkarbonat, als es die Theorie erfordern würde, mehrmals analog der Magneſiumſalzdarſtellung auf und engte dann nach jedesmaligem Abſaugen das Geſamtfiltrat wieder ſolange ein, bis eine ſtarke Kriſtallabſcheidung ſchon in der Hitze begann Wie beim Magneſiumſalz erhielt ich beim Erkalten der noch heiß ſorgfältig filtrierten Löſung eine Abſcheidung von Bariumſalz, das ich nach zweimaligem Umkriſtallisieren aus Waſſer und nochmaligem aus Alkohol analyſenfähig erhielt. Das Bariumſalz iſt faſt weiß, löſt ſich in Waſſer und Alkohol gut mit ſchwach gelblicher Farbe. Ich dachte in ihm einen Körper mit noch höherem Brechungsvermögen zu haben als die freie Säure und wandte darum auch auf dieſes Salz die Schröder-Van der Kolk'ſche Einbettungsmethode an. Anläßlich von Verſuchen auf dieſem Gebiet ſtellte ich feſt, daß ſich dieſes Salz ſehr leicht noch in Chlornaphtalin, Bromnaphtalin, Zimtöl, Nitrobenzol und Jodmethylen löſt. Ich beobachtete an ihm anfangs einen höheren Brechungsexponenten als den des Jodmethylens, doch ſchon nach wenigen Augenblicken hatte die Flüſſigkeit ſo viel Bariumſalz gelöſt, daß die Löſung eine ſtärkere Brechung als das noch ungelöſte Salz zeigte. Die Bariumbeſtimmung des gut trockenen Körpers machte ich analog der zuerſt beſchriebenen Methode meiner Magneſiumbeſtimmung. Ich fand:

1.) Angewandte Subſtanz:	0,5255 gr.
Gefunden Bariumſulfat:	0,1405 gr.
Daraus berechnet Bariumgehalt:	15,73 %
2). Angewandte Subſtanz:	0,5791 gr.
Gefunden Bariumſulfat:	0,1544 gr.
Daraus berechnet Bariumgehalt:	15,69 %

Die Theorie verlangt von einem Salz der Zuſammenſetzung $(C_{19}H_{12}O_3Br)_2Ba$ 15,72 % Barium.

c) Verſuche zur Darſtellung des Kupferſalzes. Zu der Magneſiumſalzlöſung, wie ich ſie beim Reinigen der Rohſäure erhielt, gab ich eine ganz verdünnte Kupfervitriollöſung, worauf eine blau-grüne Trübung entſtand, aus der ſich im Verlauf von einigen Stunden ein grüner Körper abgeſetzt hatte. Kriſtalle konnte ich bei ihm nicht bemerken. Ich dekantierte nun den Niederſchlag ſo lange mit friſchem Waſſer, bis ich in der ablaufenden Waſchflüſſigkeit mit Ammoniak kein Kupfer-Jon mehr nachweiſen konnte. Dann brachte ich den Niederſchlag auf ein Filter und trocknete ihn. Sonderbar berührte es mich, daß bei einem zweiten Verſuch unter gleichen Bedingungen ich einen ſolchen von blauer Farbe erhielt. Angeſtellte Kupferbeſtimmungen als Sulfür nach Zerſtörung der organiſchen Subſtanz mit Salpeter und Kaliumchlorat und nachfolgender Fällung des Kupfers als Sulfid ergaben Werte, die 3-5fach höher waren als die verlangten theoretiſchen. Ich ſchließe daraus, daß das nicht kriſtallin, ſondern anſcheinend kolloidal ſich bildende Kupferſalz aus der Vitriollöſung noch Kupfer adſorbiert. Jedenfalls konnte ich nach dieſer angegebenen Verſuchsanordnung weder das Kupferſalz noch ſonſt ein Schwermetallſalz einwandfrei iſolieren.

d) Ammoniumſalz: In heiße verdünnte Ammoniakflüſſigkeit gab ich einen Ueberſchuß an reiner Säure und filtrierte nach einiger Zeit die Ammoniumſalzlöſung von ungelöſt gebliebener Säure ab und ließ im Exſiccator das Waſſer verdunſten, bis eine noch ſtark gelb gefärbte Maſſe zurückblieb, die nach 2maligem Umkriſtalliſieren aus ganz wenig Alkohol und nach faſt völligem Verdunſten desſelben zwar noch nicht unbedingt rein war, doch zur Analyſe genommen werden mußte, wenn ich überhaupt noch Subſtanz behalten wollte. Denn das Salz löſt ſich ganz außerordentlich leicht in Waſſer und Alkohol und kriſtalliſiert äußerſt ſchwer wieder aus. Ich zerſetzte das Salz im Kjeldahlkolben mit $^1/_2$ n. Natronlauge und fing das entweichende Ammoniak in 1/10 n. Salzſäure auf, deren Ueberſchuß ich dann zurücktitrierte.

Gebrauchte Salzſäure 1/10 n.: 3,20 cbcm
Angewandte Subſtanz: 0,1254 gr.
Demnach vorhandenes Ammoniak: 4,60 %
als NH_4 berechnet.

Die Theorie erfordert in $C_{19}H_{12}O_3Br(NH_4)$ einen Ammoniumgehalt von 4,672 %.

e) Natriumſalz: Dieſes Salz wurde gewonnen, indem ich in eine ſiedende verdünnte Sodalöſung ſo lange ganz reine Säure eintrug, bis dieſe ungelöſt blieb. Nach dem Ablaugen der heißen Flüſſigkeit ließ ich das Filtrat im Exſiccator verdampfen, bis ſich viele Kriſtalle abſchieden. Dieſe habe ich dann abgeſaugt und einmal aus Waſſer und dann noch zweimal aus Alkohol umkriſtalliſiert. Das Natriumſalz iſt ein faſt farbloſes, ganz fein kriſtallines Pulver, das ſich ſehr leicht in Waſſer und Alkohol mit ſchwach gelblicher Farbe löſt und ſehr dazu neigt, überſättigte Löſungen von ſirupartiger Konſiſtenz zu bilden. Eine quantitative Analyſe dieſes Salzes wurde nicht gemacht, da es ſich zur Charakteriſierung meiner Säure infolge ſeiner ſchlechten Kriſtalliſationsfähigkeit nicht gut eignet.

IV. Oxydation der 3(?)-Brom-4-Metyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonſäure.

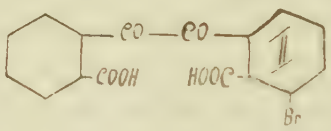
37 gr (1u 10 Mol.) der reinen bromierten Säure wurden in einer Porzellanſchale auf gelinde ſiedendem Waſſerbad in 150 cbcm

einer 5 1 n. Natronlauge gelöſt und zu dieſer ſchwach gelben Löſung in Portionen von je 15 cbcm eine wäſſrige Löſung von Kaliumpermanganat gegeben, während das Waſſerbad im ganzen Verlauf der Operation ſeine Temperatur beibehielt. Da ich in ſtark alkaliſcher Löſung arbeitete, ging die Reduktion des Permanganates zunächſt nur bis zum Manganat. Jedesmal, wenn die Farbe des Kaliumpermanganats verſchwunden war, wurde eine neue Portion Löſung zugeſetzt. Zum Schluß hin wurden die Zwiſchenräume des Zuſetzens immer größer, und, als ich nach einer halben Stunde ſeit dem letzten Zuſatz noch immer die violette Farbe behielt, nahm ich die Reaktion als beendet an. Ich hatte bis dahin ſo viel Permanganatlöſung zugeſetzt, als 60 gr (etwa 4 10 Mol.) feſtem Permanganat entſpricht. Noch vorhandenes überſchüſſiges Kaliumpermanganat wurden dann durch Zugabe von Methylalkohol vollkommen reduziert, darauf das heiße Reaktionsgemiſch abgeſaugt und der auf dem Filter verbleibende Braunſtein noch 2mal mit heißem Waſſer ausgewaſchen. Das vollkommen klare, nur einen kleinen Stich ins gelbliche zeigende Filtrat wurde dann auf etwa $^2/_3$ ſeines Volumens eingeengt und erkalten laſſen. In der Kälte ſetzte ich dann vorſichtig reine konzentrierte Salzſäure zu, und unter ſtarkem Aufbrauſen (Kohlenſäureentwicklung!) erhielt ich eine ſtarke Trübung. Im Laufe eines Tages hatte ſich auf dem Boden ein ſchwach gelbliches feinſtkriſtallines Pulver abgeſetzt, das ich dann durch Abſaugen der überſtehenden Flüſſigkeit iſolieren konnte, Nach dem vollkommenen Trocknen erhielt ich etwa 5 gr Rohoxydationsprodukt, das ich dann noch 3mal aus 95 %igem Alkohol umkriſtalliſierte, wobei der Schmelzpunkt vor und nach dem letzten Umkriſtallisieren konſtant blieb. Das Oxydationsprodukt iſt ein faſt ganz farbloſer, ſchwach gelblicher Körper; es löſt ſich etwas in heißem Waſſer, gut in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelſäure wird es mit ſchmutzig-grüner Farbe aufgenommen und aus dieſer Löſung durch Waſſerzuſatz wieder gefällt. Es ſchmilzt unter Zerſetzung und Verkohlung bei 236 Grad, während bei 228 Grad ſchon eine leichte Verfärbung eintritt. Nach mehrwöchigem Trocknen im Exſiccator ſtellte ich zunächſt durch Titration, die ganz analog der auf Seite 16 beſchriebenen der bromierten Ausgangsſäure vorgenommen wurde, feſt, daß es sich um eine Dicarbonsäure handelt, und machte dann noch eine Brombestimmung.

1). Angewandte Substanz:	0,1520 gr
Verbrauchte Natronlauge 1/10 n.:	7,72 cbcm
Daraus berechnet das Molekulargewicht einer zweibasischen Säure:	393,8

2). Angewandte Substanz:	0,1368 gr
Verbrauchte Natronlauge 1 10 n.:	6,97 cbcm
Daraus berechnet das Molekulargewicht einer zweibasigen Säure:	392,5
3). Angewandte Substanz	0,1567
Gefunden Bromsilber:	0,0736 gr
Daraus berechnet Bromgehalt:	19,99 %
4). Angewandte Substanz:	0,1255 gr
Gefunden Bromsilber:	0,0584 gr
Daraus berechnet Bromgehalt:	19,80 %

Theoretisch käme der 3(?)-Brom-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-4,2'-Dicarbonsäure als C_{19} H_{11} O_5 Br das Molekulargewicht 399,01 zu, und zu einer bromierten Diphtaloylsäure gehört das Molekulargewicht 376,99 als C_{16} H_9 O_5 Br (Formel II). Zur Kontrolle dieser Befunde habe ich dann auch einmal das Molekulargewicht



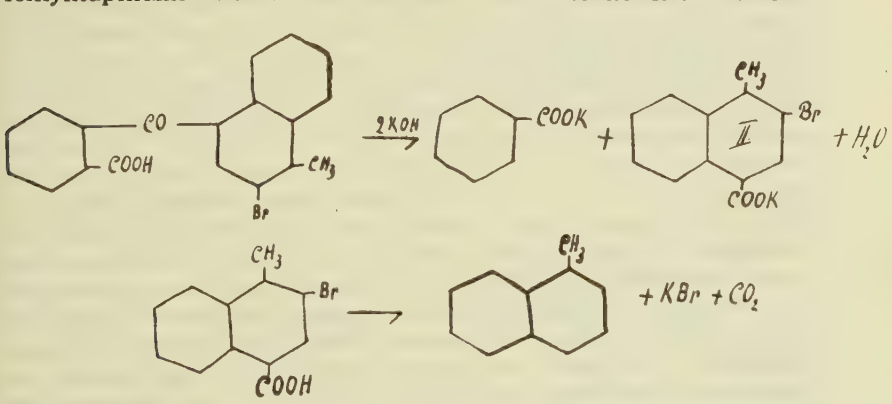
des Oxydationsproduktes auf rein physikalischem Weg. durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung von reinem Benzol, bestimmt; doch auch der so gefundene Wert lag zwischen den beiden theoretisch möglichen. Denn:

Angewandte Substanz	0,4403 gr
Angewandtes Benzol	18,423 gr
Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung:	0.321 Teilstriche am Thermometer.

Da nun die Konstante für Gefrierpunktserniedrigung des reinen Benzols nach Hollemann 5,3 beträgt, und nach meinen Wägungen eine Konzentration von 23,8995 gr Oxydationsdrodukt in 1000 gr Benzol vorlag, berechnet sich nach der Formel M—C. p/t (wo p die oben angegebene Konzentration, t die beobachtete Temperaturerniedrigung und C die Lösemittelkonstante bedeuten) ein Molekulargewicht von 394,6. Die erwartete Dicarbonsäure C_{19} H_{11} O_5 Br (Formel I) erfordert theoretisch einen Bromgehalt von 20,026 %, während die bromierte Diphtaloylsäure C_{16} H_9 O_9 Br (Formel II) 21,2 % Brom verlangen würde.

V. Ausführung der Kalischmelze der 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonsäure.

1½ gr reinster bromierter Säure wurden in einem Nickeltiegel mit 7 gr reinstem Aetzkali und 1–2 cbcm Wasser auf 170–180 Grad erhitzt. Es trat dabei Braunfärbung und Zersetzung ein, und man nahm den Geruch von Methylnaphtalin wahr. Nach etwa ¾ bis 1 Stunde goß ich die ganze Schmelze in Wasser und leitete durch diese alkalische Lösung so lange Wasserdampf, bis jeder Geruch nach Methylnaphtalin verschwunden war. Danach wurde der Destillationsrückstand schwach mit Schwefelsäure angesäuert und wieder 1½ Stunde Wasserdampf durchgeleitet, wobei ich am Destillat den typischen Geruch von Benzoëharz wahrnahm. Der nunmehr noch verbleibende Rückstand wurde abfiltriert und im Filtrat geringe Mengen von Brom-Jon nachgewiesen. Diese sind durch sekundäre Bromabspaltungen aus der theoretisch entstehen sollenden 1-Methyl-2-(?)-Brom-Naphtalin-4-Carbonsäure (Formel II) entstanden, wobei sich dann weiterhin Methylnaphtalin bildete. Das auf dem Filter verbliebene Harz ent-



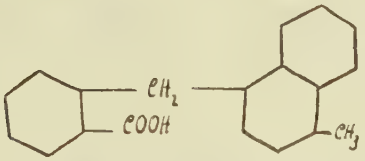
hält noch viel Brom; doch habe ich weiter nicht versucht, aus ihm einen kristallisierenden Körper zu erhalten, da ich ja, wie ich im folgenden zeigen werde, meinen Zweck, den Nachweis zu führen, daß das Brom nicht in den Phenylrest eingetreten ist, erreicht habe. Das nach Benzoëharz riechende Destillat wurde dann stark alkalisch gemacht und darauf auf etwa den 20. Teil seines ursprünglichen Volumens eingeengt, und dann mit reiner Salzsäure aus ihm ein weisser Körper gefällt, der sich als quantitativ bromfrei erwies. Auch durch 2maliges Umkristallisieren

aus heissem Wasser konnte ich nicht den Schmelzpunkt der Benzoësäure erhalten, denn es waren ihr noch geringe Mengen von Phtalsäure beigemischt, die sich durch die Fluoreszéinbildung beim Verschmelzen des Produktes mit wasserfreiem Zinkchlorid und Resorzin identifizieren ließen. Jedenfalls steht nach diesem Befund fest, daß das Brom nicht im Phenylkern gesessen hat.

VI. Versuche zur Kondensation der 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonsäure zum entsprechenden 1,2-Benzanthrachinonderivat.

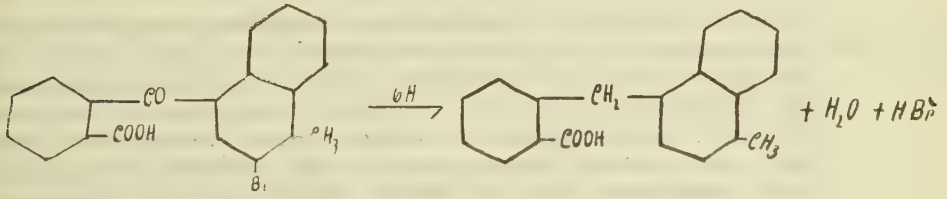
3,7 gr (1/100 Mol.) der reinen bromierten Säure wurden in 55 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung 5—6 Stunden auf dem Wasserbad bei 45—55 Grad gehalten. Danach wurde die dunkelblaue bis violette Lösung in 500 cbcm Eiswasser unter stetem Rühren eingegossen. Der grösste Teil der ganzen Reaktionsmasse ging in Lösung, war demnach sulfoniert worden; ein Teil nur ballte sich zusammen und konnte aus der Lösung durch Filtrieren isoliert werden. Es war nach mehrmaligem Auswaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, und dann folgendem Trocknen ein braunes Pulver und enthielt, wie ich mit der Halogenkupferreaktion feststellte, noch das Brom. Zur Reinigung wollte ich dieses vermeintliche Chinon verküpen mit Zinkstaub und Natronlauge, konnte aber aus der tief braun-roten alkalischen Lösung durch Durchsaugen eines Luftstromes kein Chinon erhalten und beobachtete dann an einer zweiten Probe, dass das braune Pulver schon in Alkalien allein auch ohne Reduktionsmittel, löslich war. Demnach war kein chinoides Derivat entstanden. Ich habe dann das braune Pulver auf eventl. Anwesenheit einer Sulfogruppe durch Schmelzen mit Aetzkali, Salpeter und Kaliumchlorat geprüft, doch konnte ich in der Lösung dieser Schmelze mit Chlorbarium keine Schwefelsäure nachweisen. Ich habe dann noch Kondensationsversuche bei 75 Grad und 100 Grad vorgenommen, doch findet mit steigender Temperatur immer mehr Sulfonierung statt, und ich erhielt auch hierbei kein Ergebnis nach meinem Wunsche. Ging ich unter 40 Grad mit der Temperatur meiner Versuche, so fand ausser einer einfachen Lösung meiner bromierten Säure in der Schwefelsäure keine weitere Reaktion statt; und ich erhielt mein Ausgangsmaterial unverändert zurück.

VII. 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phenylmethan-2'-Carbonsäure.



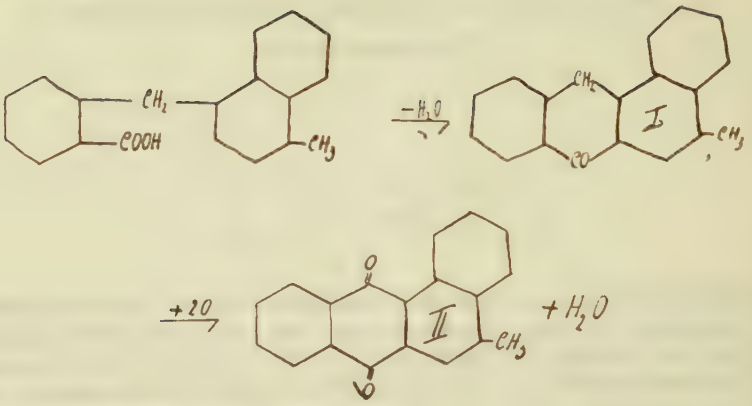
Diesen von Scholl schon beschriebenen Körper erhielt ich leider bei meinem Versuch, das bromierte Derivat dieses Stoffes darzustellen. Ich erhitzte zu dem Zweck fünf Gramm meiner reinen 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'Carbonsäure mit 10 gr Zinkstaub und 100 cbcm 2 1 n. Natronlauge 10 Stunden lang am Rückflusskühler und saugte dann das heisse Reaktionsprodukt sofort ab. Nach dem Erkalten des Filtrates fällte ich mit reiner Salzsäure aus ihm einen schneeweißen flockigen Körper aus, der dann abgesaugt und so lange mit Wasser nachgewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Chlor-Jon-Reaktion mehr zeigte. Die qualitative Prüfung auf Brom mit Kupferoxyd ließ Abwesenheit desselben erkennen; dagegen konnte ich in dem Filtrat nach der Fällung Brom als Jon nachweisen, was mir bestätigte, dass die alkalische Reduktion auch das Brom fortreduziert und dann den entstandenen Bromwasserstoff als Natriumbromid gebunden hat.

M 32; 1007
C 1912 I; 492

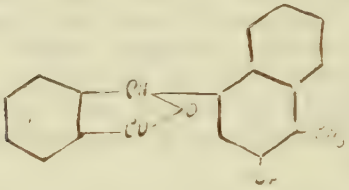


Nach einmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff fand ich den Schmelzpunkt meines Reduktionsproduktes bei 182 Grad, während Scholl den der 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenyl-Methan-2'-Carbonsäure bei 183 Grad angibt. Auch die übrigen Angaben Scholls erfüllte mein Präparat, sodass an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Es löst sich klar in Sodalösung; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe auf, die schon bei Zimmertemperatur in 2—3 Minuten in dunkelrot umschlägt; diese rote Lösung liefert, wenn man sie in Wasser gießt, einen hellen chinonartigen Körper.

M 32; 1007
C 1912 I; 492

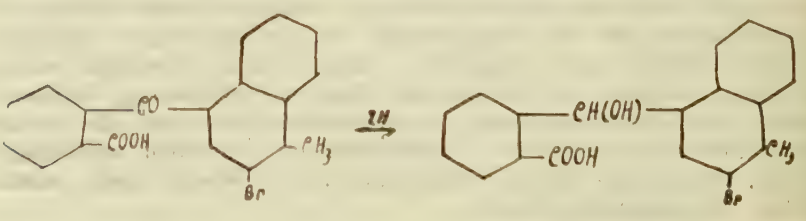


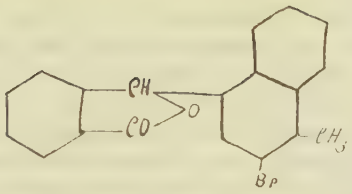
VIII. Lakton der 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phenylcarbinol-2'-Carbonsäure.



M 32; 1006 C.1912 I; 492

Nach der Scholl'schen Vorschrift zur Darstellung des bromfreien Laktons nahm ich 5 gr reine bromierte Säure und erhitzte sie mit 48 gr Eisessig, 12 gr Wasser und 10 gr, granuliertem Zink am Rückflußkühler. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunde etwa begann sich aus der bisher klaren Lösung ein weisser Körper auszuscheiden und nach einer weiteren Stunde saugte ich die siedende Lösung von noch ungelöstem Zink und bereits ausgeschiedenem Lakton ab. Sofort schied sich aus dem nur etwas erkalteten Filtrat eine Menge eines weißen Körpers aus.





Den Filterrückstand kochte ich nochmals mit Eisessig aus und erhielt beim Abkühlen auch dieses Filtrates eine neue Menge Lakton. Dieses Rohlakton auch aus Tetrachlorkohlenstoff umzukristallisieren, erwies sich nicht als ratsam, da keine schönen Kristalle dabei erhalten werden. Weit besser eignet sich dazu 95 %iger Alkohol, aus dem sich schon beim 2. Umkristallisieren schneeweisse Kristalle ausschieden, deren Schmelzpunkt von 170,5 Grad sich auch bei noch mehrmaligem Umkristallisieren nicht mehr weiter heben liess. Das Lakton löst sich nicht in kochender 1/1 n. Natronlauge, ist also überaus beständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe, die beim Erhitzen in graugrün umschlägt. Weder in der Hitze noch in der Kälte hatte sich dabei ein Chinon gebildet. Das Lakton ist unlöslich in Wasser und Benzin: in der Kälte nur sehr schwer löslich, in Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure: doch nehmen all diese letzten Lösemittel in der Hitze sehr viel Lakton auf. Die Ausbeute an Rohlakton beträgt etwa 80%, die des reinen Laktons 75% des Rohproduktes. Qualitativer Bromnachweis wurde mit positivem Erfolg mittels der Halogenkupferreaktion geführt: die quantitative Bestimmung hatte folgendes Ergebnis:

Angewandte Substanz:	0,0426 gr
Gewogen Bromsilber:	0,0224 gr
Daraus berechnet Bromgehalt:	22,38 %

während die Theorie von einem Körper $C_{19}H_{13}O_2Br$ einen Bromgehalt von 22,64 % fordert.

IX. Versuch zur Einführung der Anilidogruppe an Stelle des Broms in die 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-Phenylketon-2'-Carbonsäure.

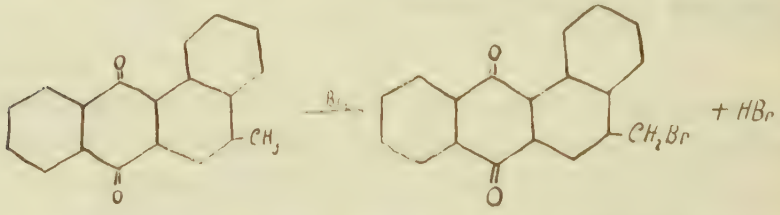
5 gr reiner bromierter Säure wurden in 25 gr Anilin gelöst, und diese Lösung 9 Stunden im Oelbad unter Rückflußkühlung auf 180—200 Grad gehalten. Danach wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und so lange Wasserdampf durchgeleitet bis im

Kondensat mit Chlorkalklösung kein Anilin mehr nachzuweisen war. Zurück blieb ein ſchwarzes Harz, das beim Abkühlen glänzend und ſpröde wurde, wie Glanzkohle. Es löste ſich ſehr leicht in Eisessig und in Alkohol; die alkoholische Lösung war dunkelviolett gefärbt. Auskristallisierte aus beiden Lösungen überhaupt nichts. Beim Verdunsten des Alkohols blieb eine ſchwarze Harzmasse zurück. Verdünnte man die alkoholische Lösung mit Waſſer, so fiel ein amorpher, hellvioletter Körper aus, den ich aber unter keinen Umständen weiter reinigen konnte. Qualitativ ließ ſich sowohl Brom als auch Stickstoff nachweisen; auf eine quantitative Untersuchung glaubte ich verzichten zu können, da ich ja doch keinen wohlcharakterisierten Körper vor mir hatte. Das Brom ist also so fest in meiner Säure gebunden, daß es auch durch den Ueberſchuß von Anilin nicht herausgeholt wird. Dagegen vermute ich, daß die Ketongruppe in Reaktion getreten ist zu einem Körper nach Art des Benzylidenanilins, und daß darauf weitgehende Polymerisation stattgefunden hat.

X. Bromierung des 1,2-Benz-3-Methyl-Anthrachinons.

M 32; 1008
C 19121; 492

5 gr des reinen nach der Vorschrift von Scholl aus der 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phenylketon-2'-Carbonsäure durch Kondensation mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnenen 1,2-Benz-3-Methyl-Anthrachinons, das durch Verküpen mit Natronlauge und Zinkstaub gereinigt worden war, wurden in 15 cbcm Eisessig auf dem Waſſerbad unter Rückflußkühlung gelöst und etwa ½ gr Eisen als Bromüberträger zugegeben. Darauf gab ich durch den Rückflußkühler 4 gr Brom, mit Eisessig aufs 3fache Volumen verdünnt, hinzu und überließ dann das Ganze 4–5 Stunden sich selbst. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung trat sofort Reaktion ein.



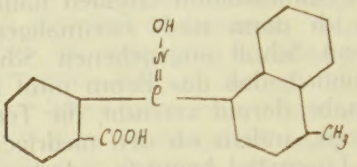
Als nach der angegebenen Zeit der Raum über der Flüssigkeit farblos geworden war, wurde die Lösung zur Beendigung der Reaktion noch eine halbe Stunde im Sieden gehalten und darauf die Reaktionsmasse im Wasser gegossen, worauf sich sofort das

Chinon im Klumpen ausschied. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen desselben mit Wasser zeigte sich das Produkt bei der qualitativen Prüfung als bromhaltig. Eine Reinigung dieses bromierten Chinons analog der des unbromierten durch Verküpung erwies sich als unmöglich, denn schon bei geringem Erwärmen mit 1/1 n. Natronlauge geht das Brom quantitativ heraus. Das war mir das Zeichen, daß ich auch wieder das Scholl'sche 1,2-Benz-3-Brommethyl-Anthrachinon erhalten hatte. (Formel auf der vorigen Seite) Als ich dann nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig den von Scholl angegebenen Schmelzpunkt 220 Gr fand, hatte ich Gewißheit, daß das Brom nicht in einen Kern eingetreten war. Ich habe darauf versucht, die Temperatur der Bromierung herabzusetzen, indem ich den niedriger siedenden Essigsäureaethylester als Lösemittel benutzte, doch auch hier ging das Brom wieder in die Seitenkette. Versuche mit Jod als Bromüberträger hatten dasselbe Ergebnis. Endlich habe ich noch auf einem Uhrglas staubfeines 1,2-Benz-3-Methylanthrachinon im Sommer in einen mit Bromdämpfen gefüllten Exsiccator gebracht und denselben 14 Tage lang möglichst im Sonnenlicht stehen lassen, bis die Atmosphäre in ihm nahezu farblos geworden war. Doch auch dieses Produkt verlor beim Verküpungsversuch sein gesamtes Brom und war demnach wieder in der Seitenkette substituiert. Wenn man also zu kernsubstituierten Bromderivaten des 1,2-Benz-3-Methylanthrachinons gelangen will, kann es nicht durch direkte Bromierung geschehen.

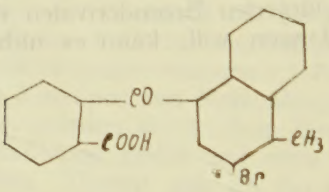
M 32; 1012
C 1912 I; 492

Zusammenfassung.

I. Neu dargestellt wurde das Oxim der 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phenylketon-2' Carbonsäure, also:



II. Die Bromierung dieser Säure in Eisessig liefert ein einheitliches im Naphtalinkern substituiertes Monobromderivat, dessen höchstwahrscheinliche Konstitution die einer 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phenylketon-2' Carbonsäure ist.



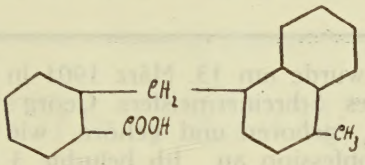
III. Es wurde diese bromierte Säure durch einige Salze charakterisiert und einige kristallographisch interessante Beobachtungen gemacht.

IV. Bei der Oxydation liefert diese bromierte Säure eine einheitliche bromhaltige Dicarbonsäure von nicht unbedingt geklärter Konstitution.

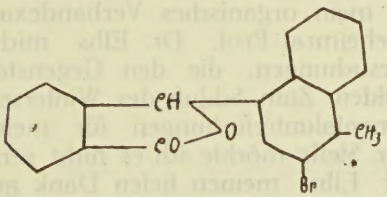
V. Die ausgeführte Kalischmelze liefert den Beweis, daß der Bromeintritt nicht im Phenylkern erfolgte.

VI. Eine Kondensation der bromierten Säure zum entsprechenden Benzanthrachinonabkömmling ist mir nicht gelungen.

VII. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung wird das Brom herausreduziert, und man erhält die 4-Methyl-1,1'-Naphtyl-phanylmethan-2'-Carbonsäure.



VIII. Die Reduktion in essigsaurer Lösung meiner bromierten Ketonsäure führte zum 3(?)-Brom-4-Methyl-1,1;-Naphtyl-phenyl-carbinol-2'-Carbonsäure-Lakton.



IX. Ein Ersatz des Broms durch die Anilidogruppe erwies sich mir als unmöglich.

X. Unter allen Bedingungen tritt beim Bromieren des 1,2-Benz-3-Methyl-Anthrachinons Substitution der Seitenkette ein.

LEBENSLAUF

Ich, Heinrich Klös, wurde am 13. März 1901 in Barmen (Rheinland) als Sohn des Schreinermeisters Georg Klös und seiner Gattin, geb. Schäfer, geboren und gehöre, wie sie, der evangelisch-lutherischen Konfession an. Ich besuchte 3 Jahre die dortige Volksschule und bezog dann Ostern 1910 das Barmer humanistische Gymnasium, das ich Ostern 1919 mit dem Zeugnis der Reife verlassen konnte. Vom Sommersemester 1919 bis zum Wintersemester 1921/22 besuchte ich die hessische Landesuniversität zu Giessen und widmete mich dem Studium der Chemie. Am Schluß des Wintersemesters 1919/20 legte ich bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Elbs mein anorganisches und zu Beginn des Wintersemesters 1920/21 mein organisches Verbandexamen ab. Dann beauftragte Herr Geheimrat Prof. Dr. Elbs mich mit der Ausführung der Untersuchungen, die den Gegenstand meiner vorliegenden Arbeit bilden. Zum Schluß des Wintersemesters 1921/22 waren die Experimentalunterfuchungen für meine Arbeit abgeschlossen. An dieser Stelle möchte ich es nicht versäumen, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Elbs meinen tiefen Dank auszusprechen für das warme Interesse, das er meinem ganzen Studium entgegenbrachte, und für die mannigfachen Anregungen, die er mir in Vorlesung und persönlichen Besprechungen gab. Auch Herrn Prof. Dr. Schneiderhöhn und Herrn Dr. Flörke sage ich vielen Dank für die Freundlichkeit, mit der sie meine erwähnten ins Gebiet der Kristallographie fallenden Untersuchungen ermöglicht und unterstützt haben. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren : Elbs, Brand, Schaum, Meigen, König, Uller, Kaiser, Schneiderhöhn, Engel, Schlesinger,